

# Proprietà volumetriche delle sostanze pure

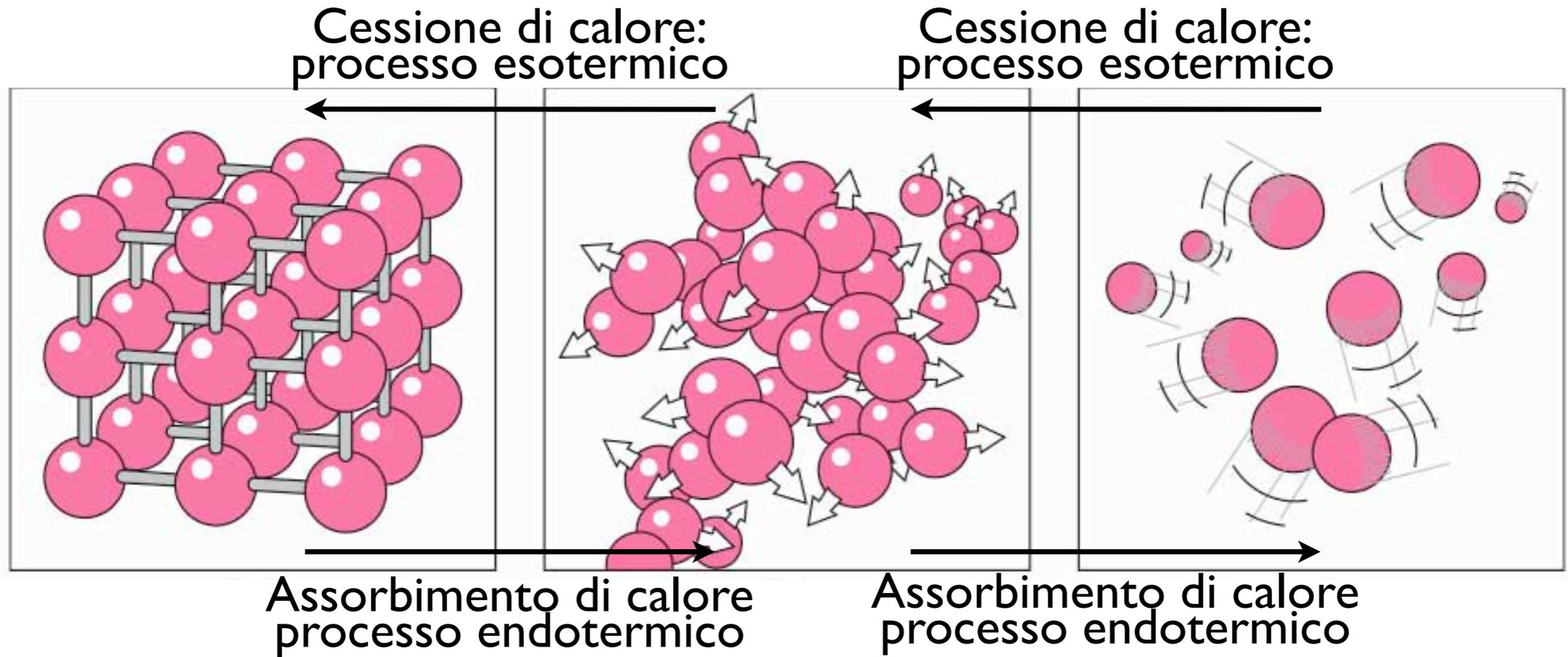
Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

# le fasi di una specie pura

Una sostanza la cui composizione chimica non varia in tutta la massa presa in considerazione è detta **sostanza pura**

Una miscela di due o più fasi di una sostanza pura è ancora una sostanza pura se la composizione chimica di tutte le fasi è la stessa (ad es. miscela di ghiaccio e acqua liquida)

# le fasi di una specie pura



## Solido:

In un solido le molecole mantengono la loro posizione a causa delle forze intermolecolari che agiscono come molle

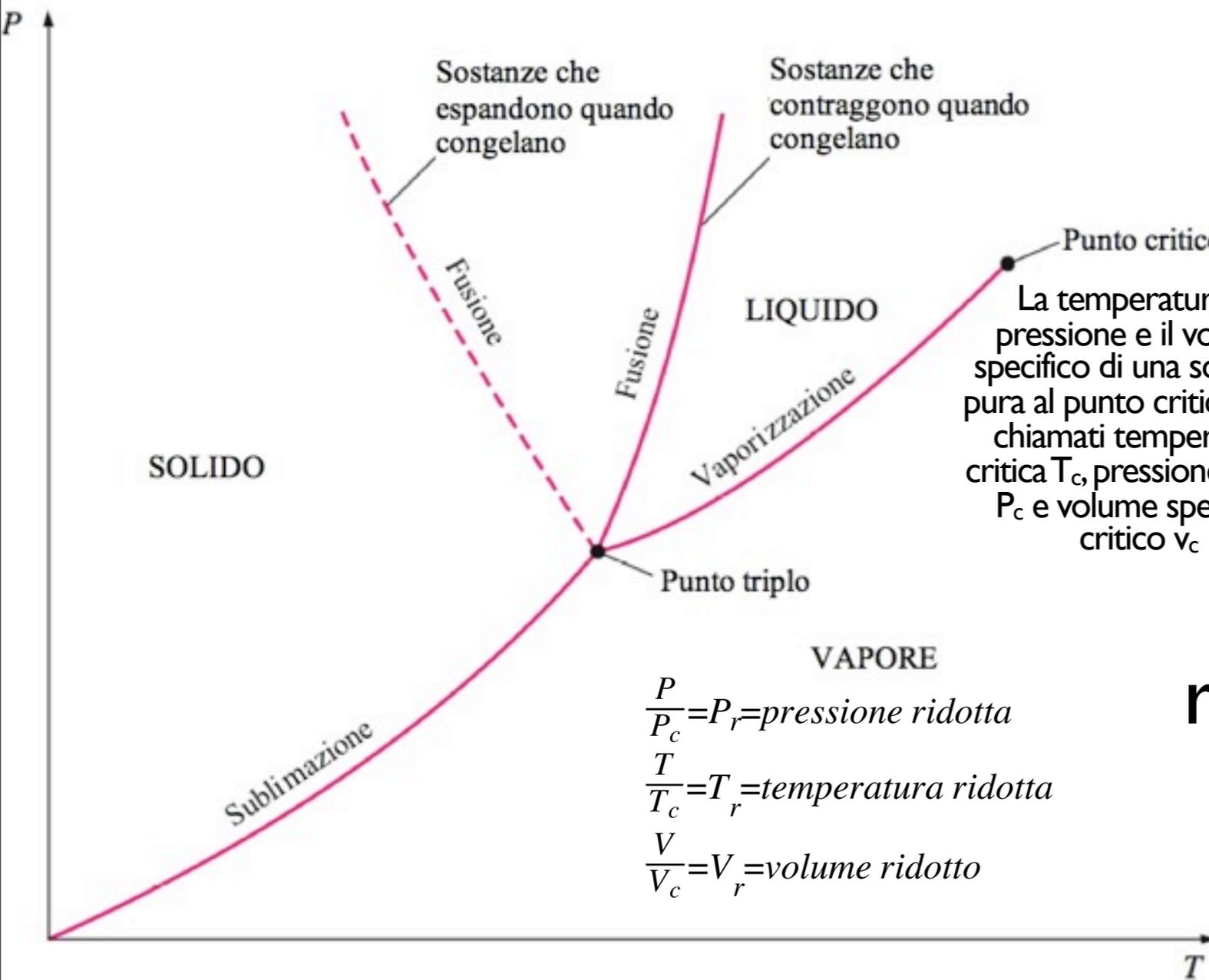
## Liquido:

gruppi di molecole si muovono l'uno rispetto all'altro, anche se all'interno di ogni gruppo le molecole mantengono una struttura ordinata

## Gas:

le molecole si muovono casualmente urtando l'una contro l'altra e contro le pareti del recipiente che le contiene

# Il diagramma P-T o diagramma delle fasi



Lo stato di una sostanza pura è completamente determinato da due variabili: ad es. P e T

regola delle fasi di Gibbs:

$$F = 2 - \Pi + N$$

F = gradi di libertà

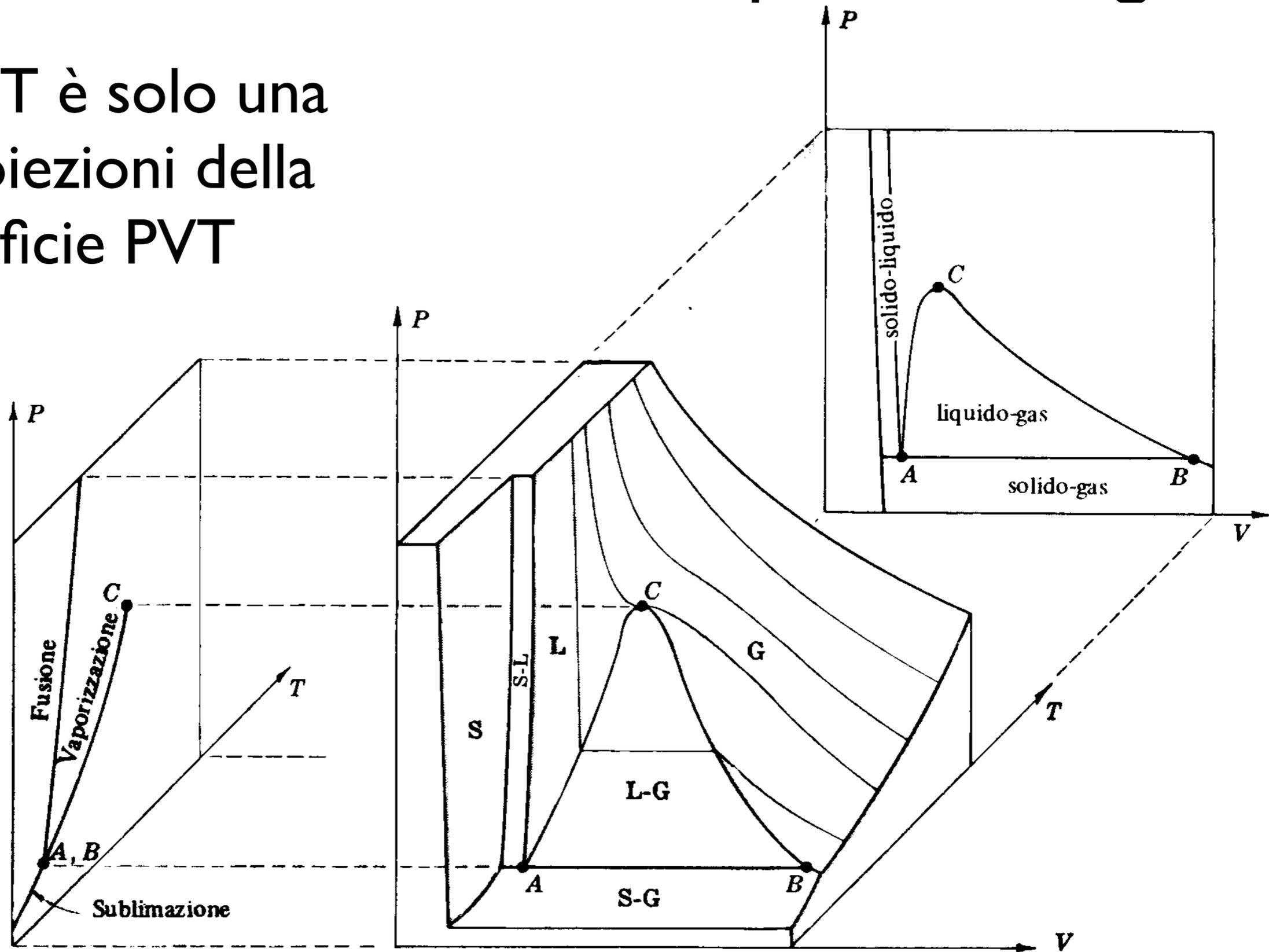
$\Pi$  = n° di fasi

N = componenti del sistema

# Superfici PV e PT

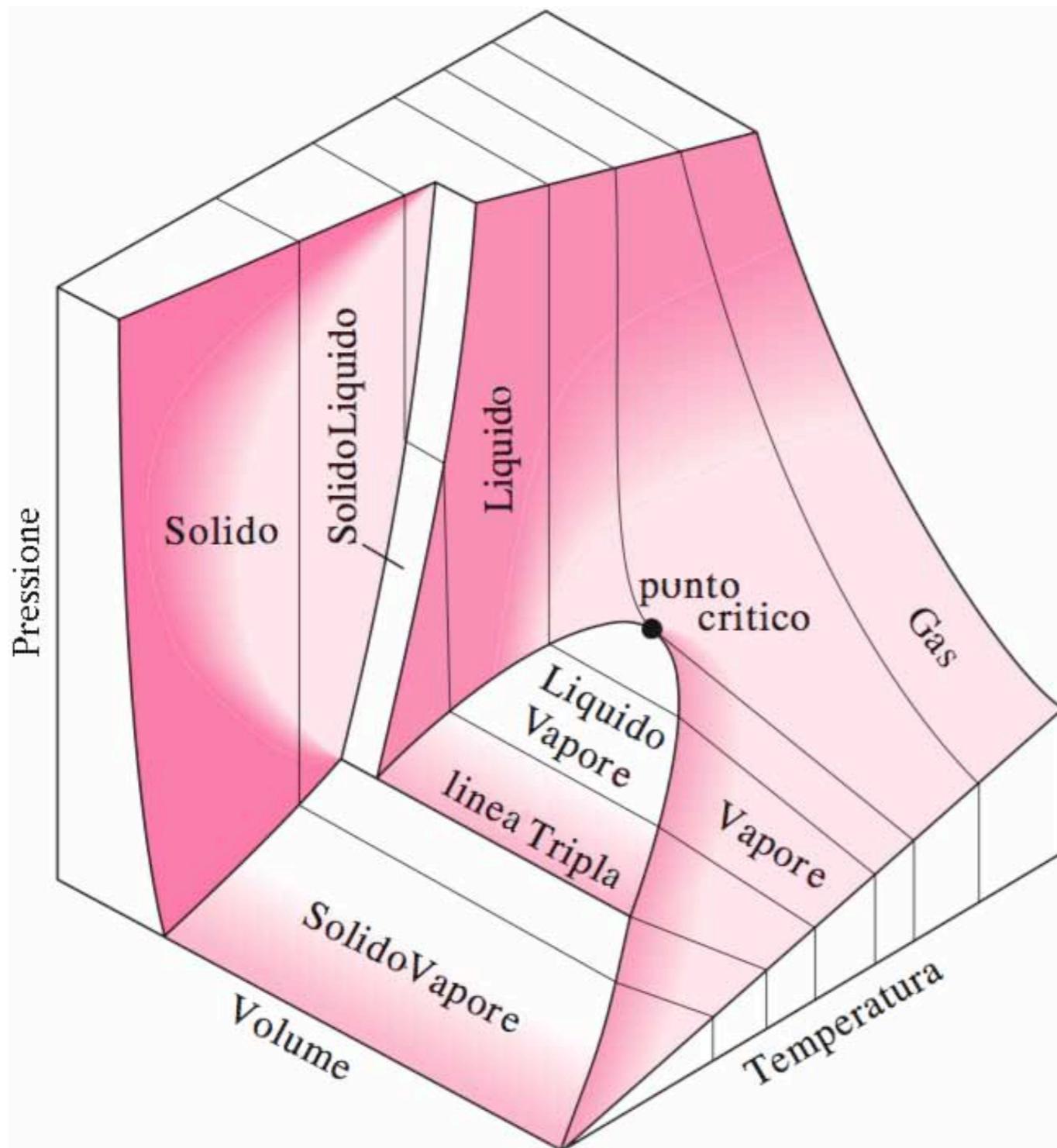
di una sostanza che contrae quando congela

il piano PT è solo una delle proiezioni della superficie PVT



# Superficie PVT

di una sostanza che contrae quando congela



Lo stato di una sostanza pura è completamente determinato da due variabili: ad es. P e T

regola delle fasi di Gibbs:

$$F=2-\Pi+N$$

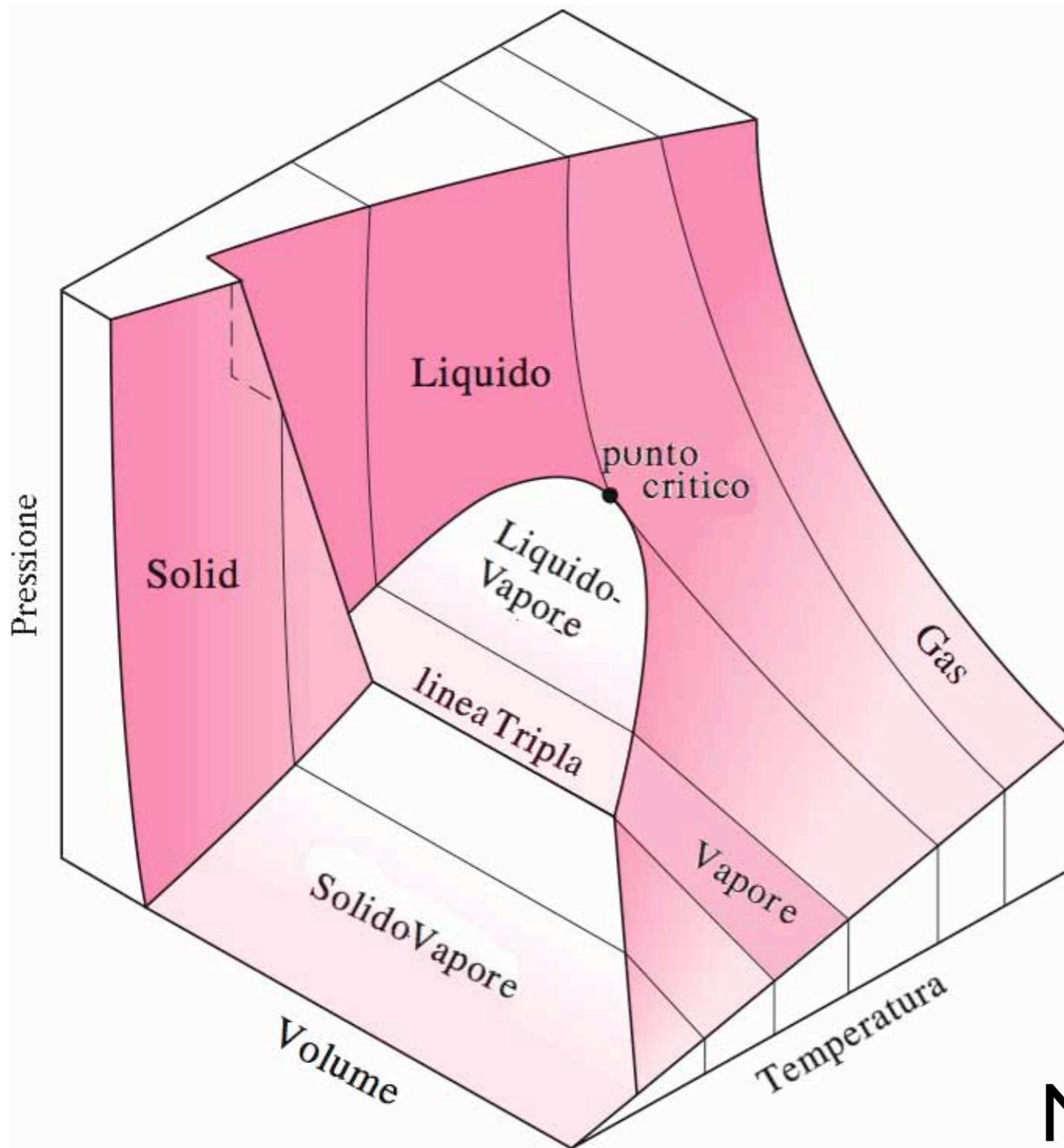
F= gradi di libertà

$\Pi$ = n° di fasi

N= componenti del sistema

# Superficie PVT

di una sostanza che espande quando congela



Lo stato di una sostanza pura è completamente determinato da due variabili: ad es. P e T

regola delle fasi di Gibbs:

$$F=2-\Pi+N$$

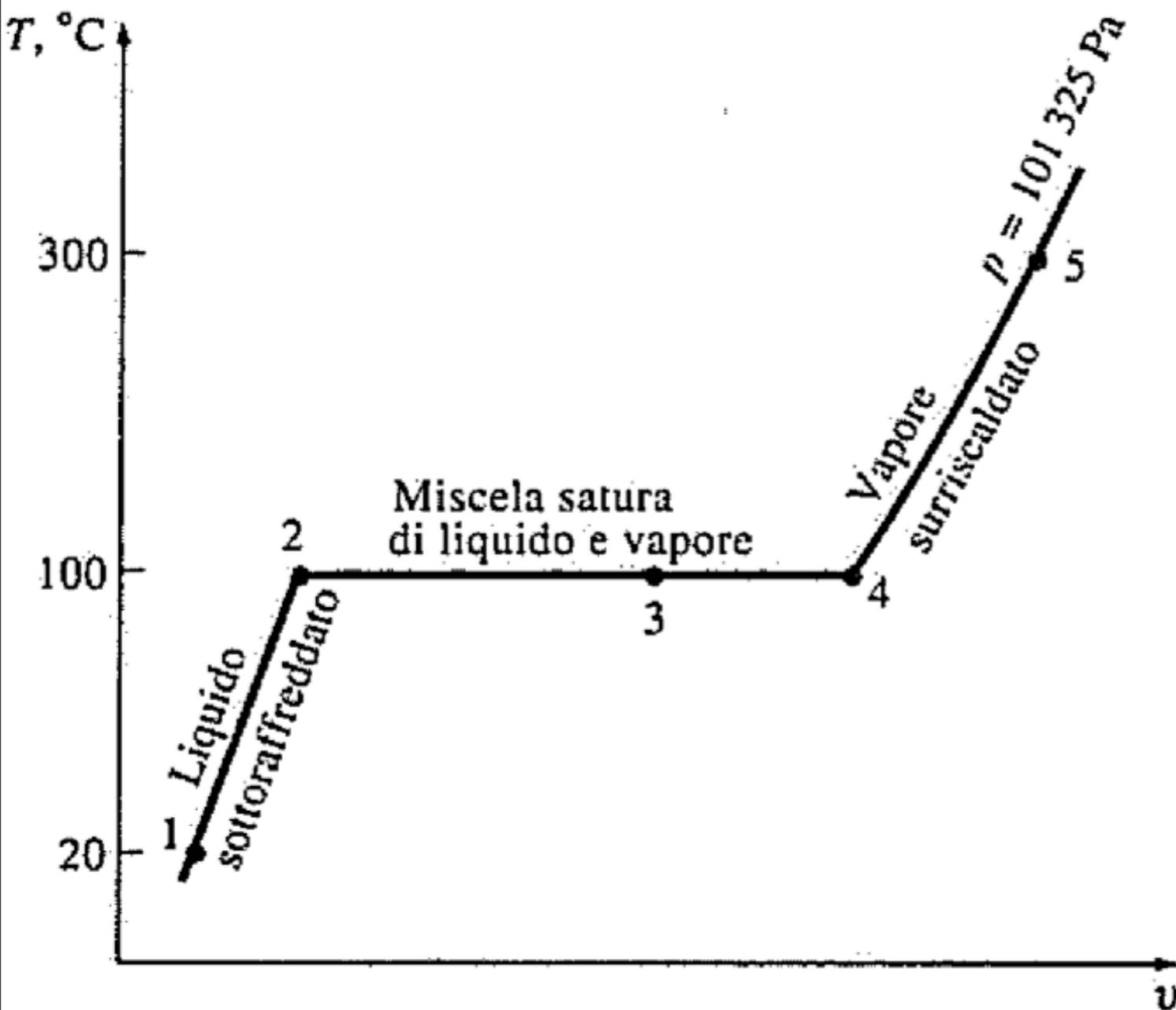
F= gradi di libertà

$\Pi$ = n° di fasi

N= componenti del sistema

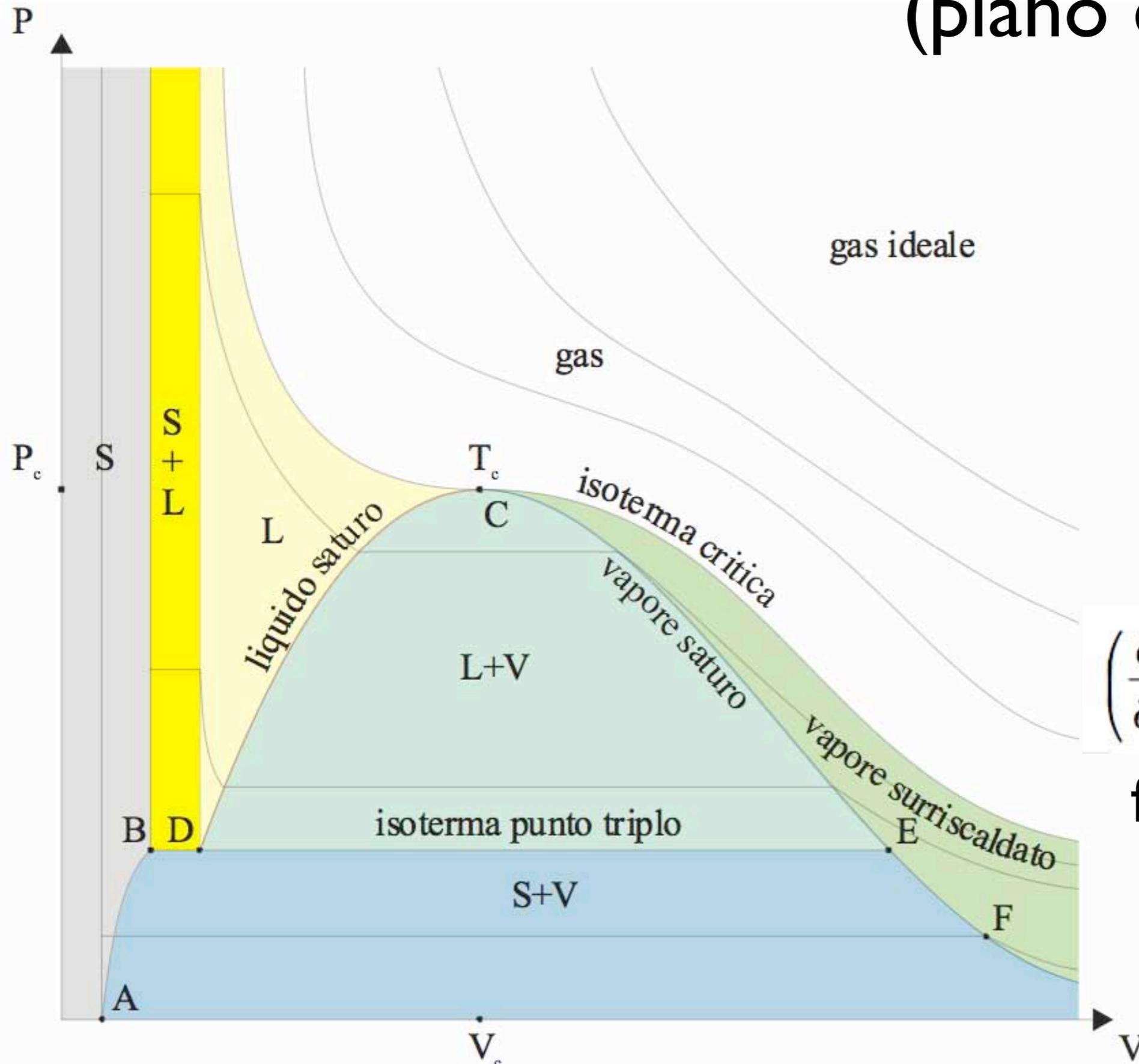
# La transizione liquido-gas

Riscaldando l'acqua da  $20^{\circ}\text{C}$  a  $P$  costante (1 atm) la temperatura aumenta (*trasformazione a calore sensibile*) fino ad arrivare a  $100^{\circ}\text{C}$  (punto 2) a cui inizia il passaggio di fase. Da 2 a 4 l'acqua assorbe calore ma la  $T$  non cambia



finchè non si perfeziona il passaggio di stato (l'energia assorbita per un passaggio di fase si chiama *calore latente*). Arrivati al punto 4, il calore fa aumentare di nuovo la temperatura (del vapore). La pendenza della curva è minore per il gas perchè il volume del gas è più sensibile alla  $T$

# Superficie P-V (piano di Clapeyron)



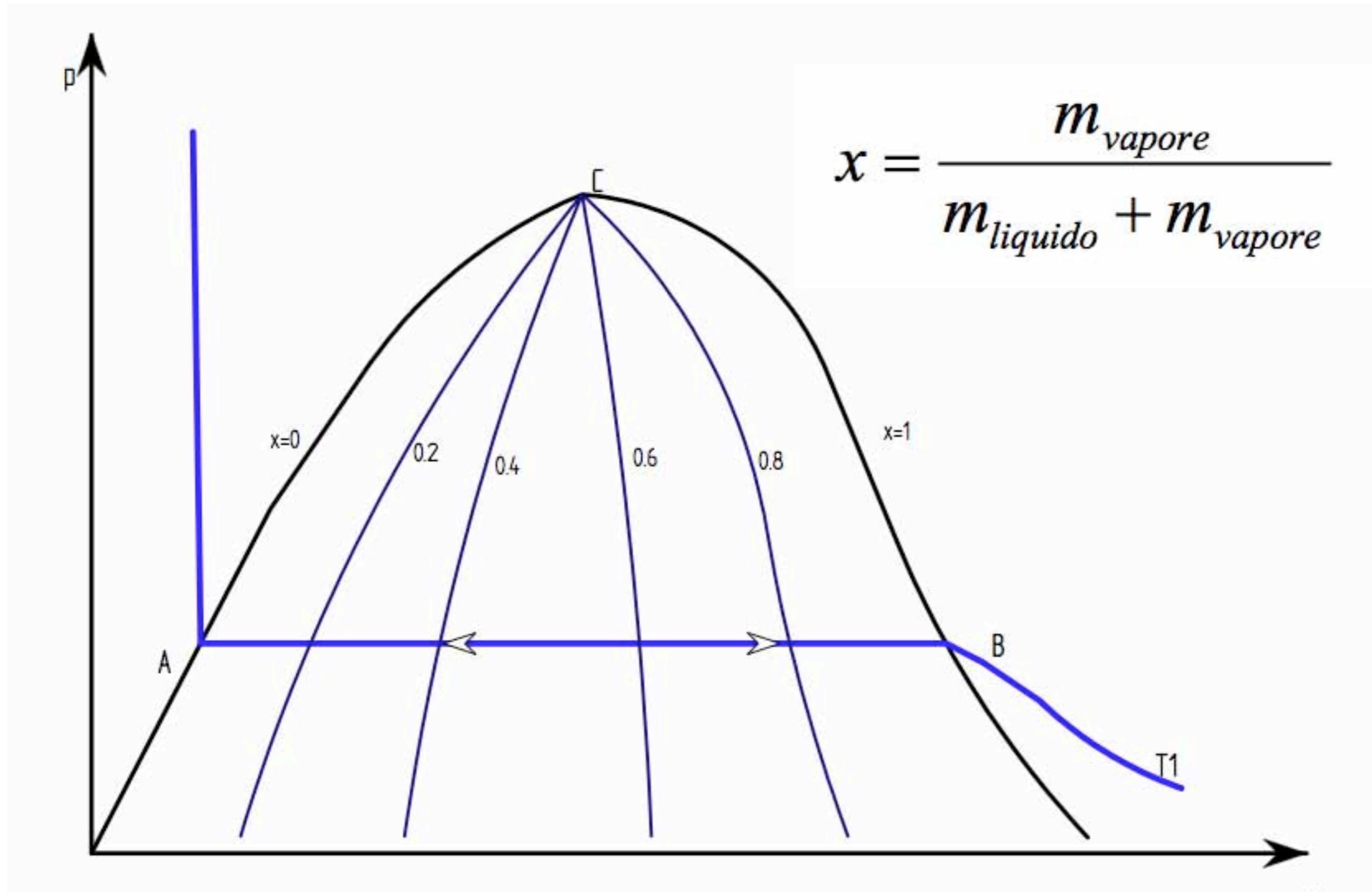
Al punto critico

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

flesso a tangente  
orizzontale

# La transizione liquido-gas

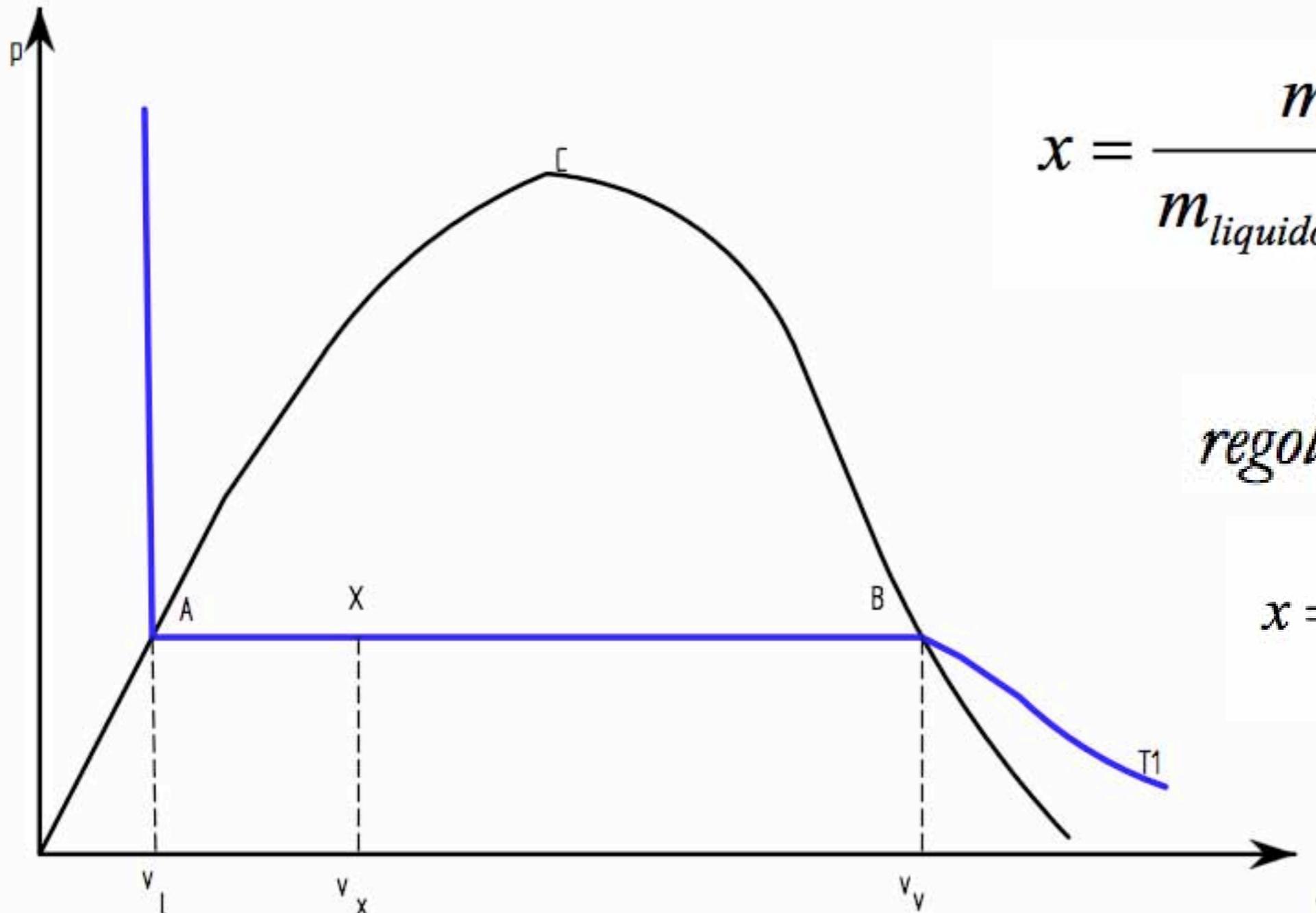
Si definisce **titolo del vapore** la frazione in massa del vapore nella miscela liquido-vapore



$$x = \frac{m_{\text{vapore}}}{m_{\text{liquido}} + m_{\text{vapore}}}$$

# La transizione liquido-gas

Il **titolo del vapore** si può determinare utilizzando la **regola della leva**



$$x = \frac{m_{\text{vapore}}}{m_{\text{liquido}} + m_{\text{vapore}}}$$

*regola della leva*

$$x = \frac{v_x - v_l}{v_v - v_l} = \frac{AX}{AB}$$

# Equazioni volumetriche di stato

Una *equazione di stato* mette in relazione la pressione, il volume molare (o specifico) e la temperatura per un fluido omogeneo, puro e all'equilibrio

$$f(P, \hat{V}, T) = 0$$

oppure

$$\hat{V} = g(P, T)$$

$\hat{V}$  = volume molare, da ora in poi semplicemente  $V$

# Il gas ideale

Equazione di stato:  $V = \frac{RT}{P}$

*R = costante universale dei gas*

= 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 8.314 m<sup>3</sup> Pa mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

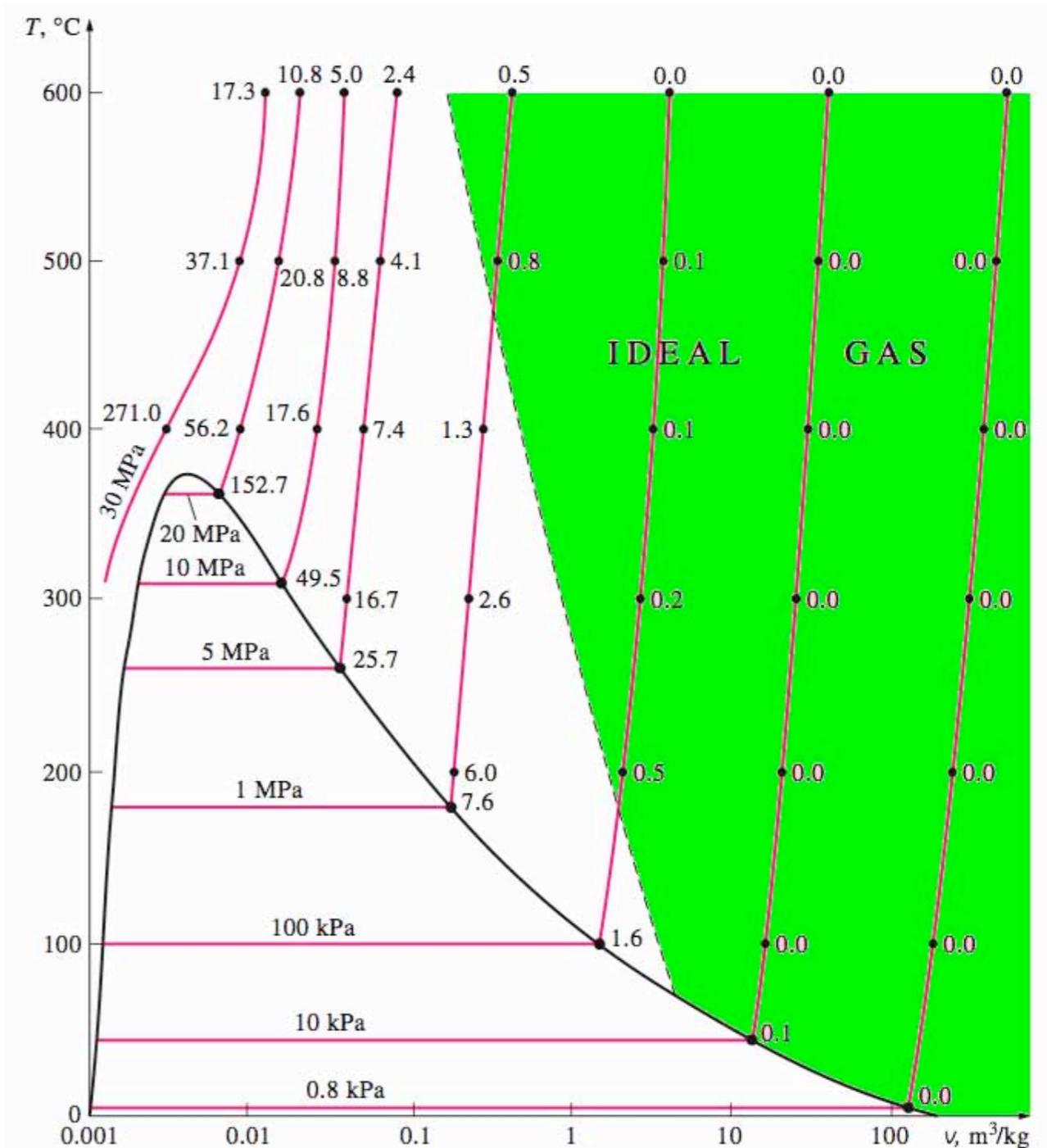
= 83.14 cm<sup>3</sup> bar mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 8'314 cm<sup>3</sup> kPa mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 82.06 cm<sup>3</sup> (atm) mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

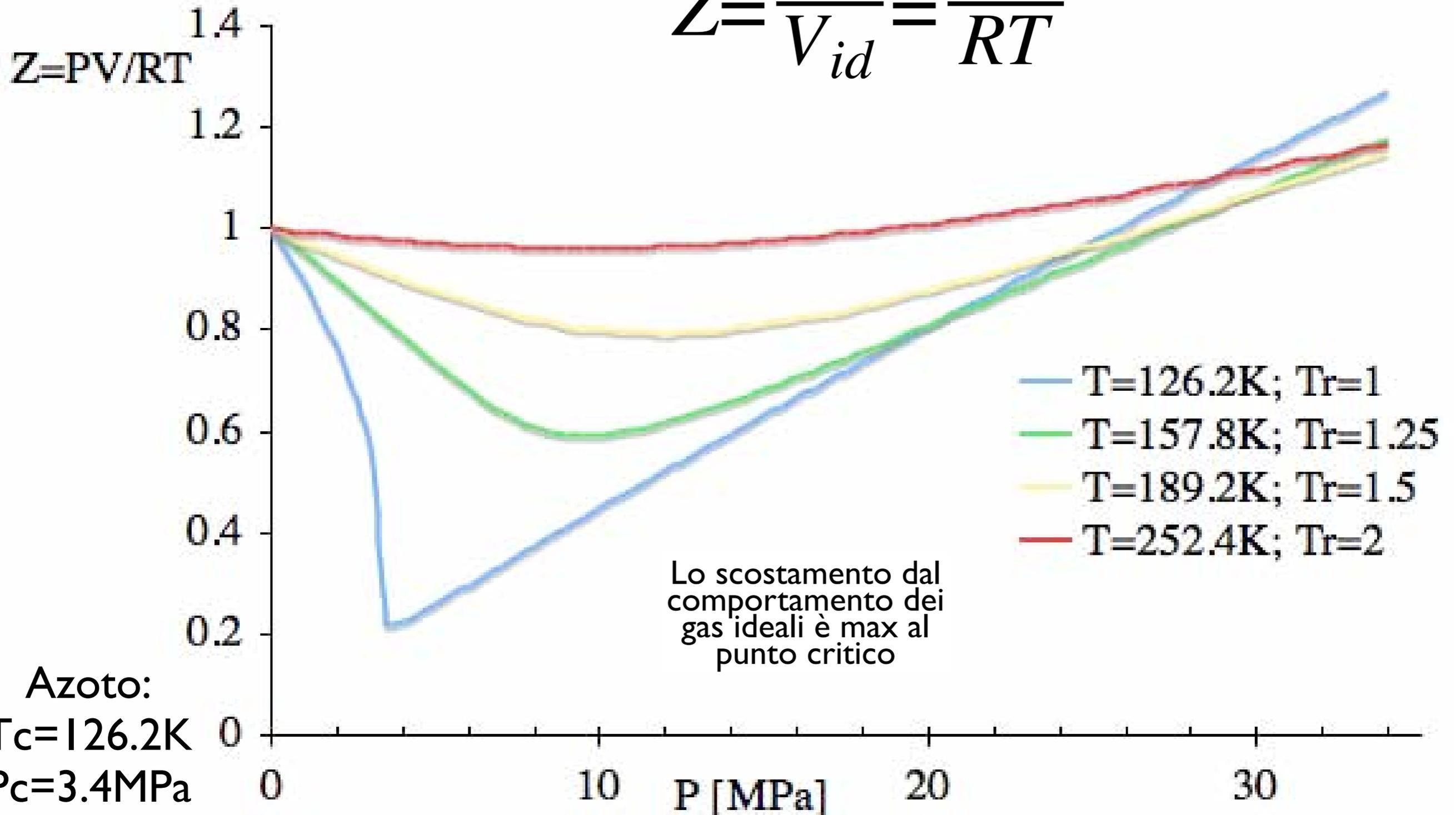
= 62'356 cm<sup>3</sup> (torr) mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

= 1.987 (cal) mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>



# Il gas reale: il fattore di compressibilità

$$Z = \frac{V}{V_{id}} = \frac{PV}{RT}$$



# Equazioni di stato per i fluidi

## Equazioni di stato viriali (o del viriale)

### ▼ Forma generale

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B_1P + B_2P^2 + \dots + B_iP^i$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{A_1}{V} + \frac{A_2}{V^2} + \dots + \frac{A_j}{V^j}$$

I parametri  $B_i$  e  $A_j$  dipendono solo dalla Temperatura

Se troncate al primo termine, valgono solo a basse pressioni (<5 bar)

# Equazioni di stato per i fluidi

## Equazioni di stato viriali (o del viriale)

▼ Applicazione:  $\left. \frac{dZ}{dP} \right|_{P=0} = B_1$

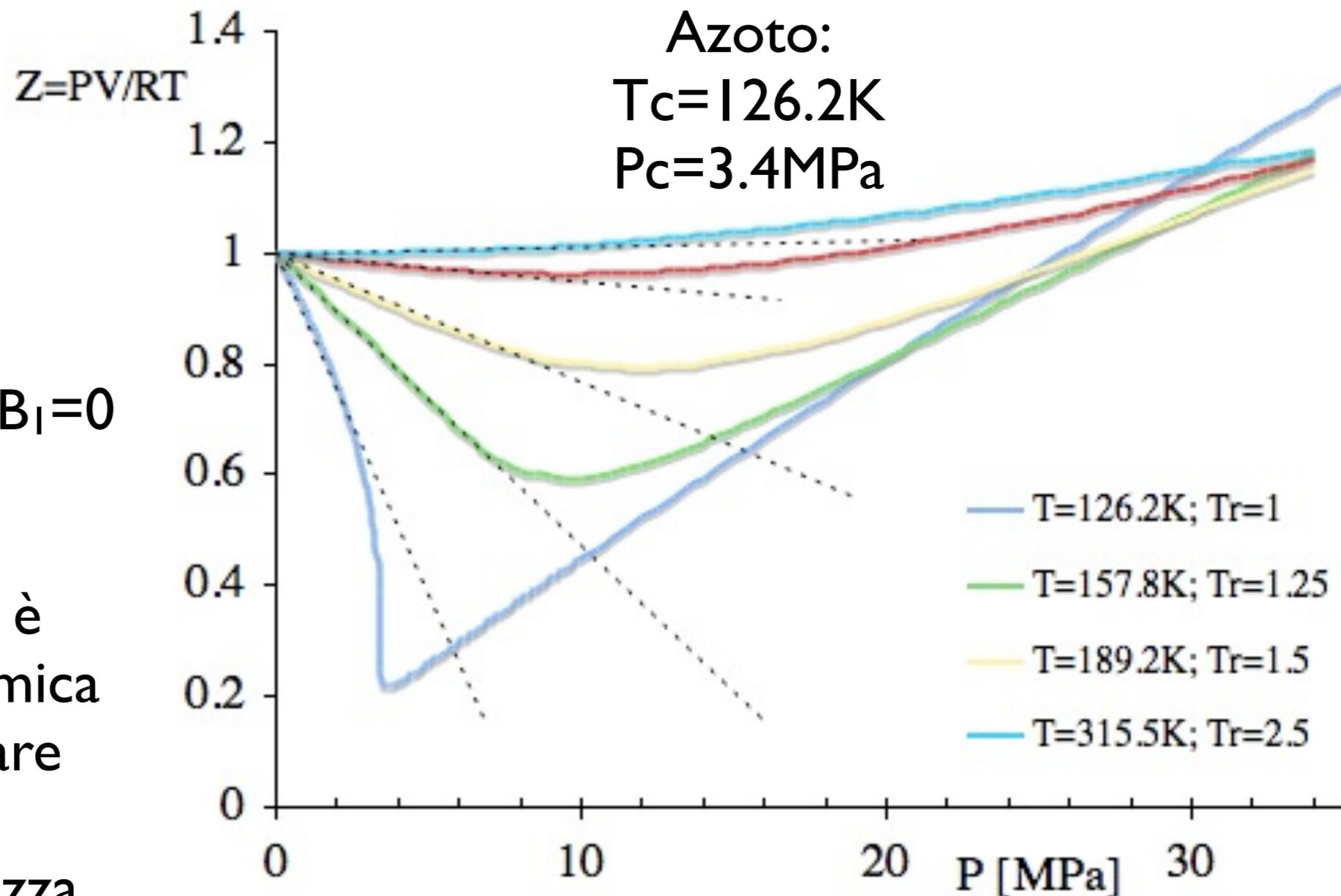
Per pressioni fino  
a 5bar

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B_1P$$

La temperatura alla quale  $B_1=0$   
si definisce

*temperatura di Boyle.*

Tale temperatura (che è  
funzione della specie chimica  
ed aumenta all'aumentare  
dell'attrazione  
intermolecolare) si realizza  
tipicamente per  $Tr=2.5$

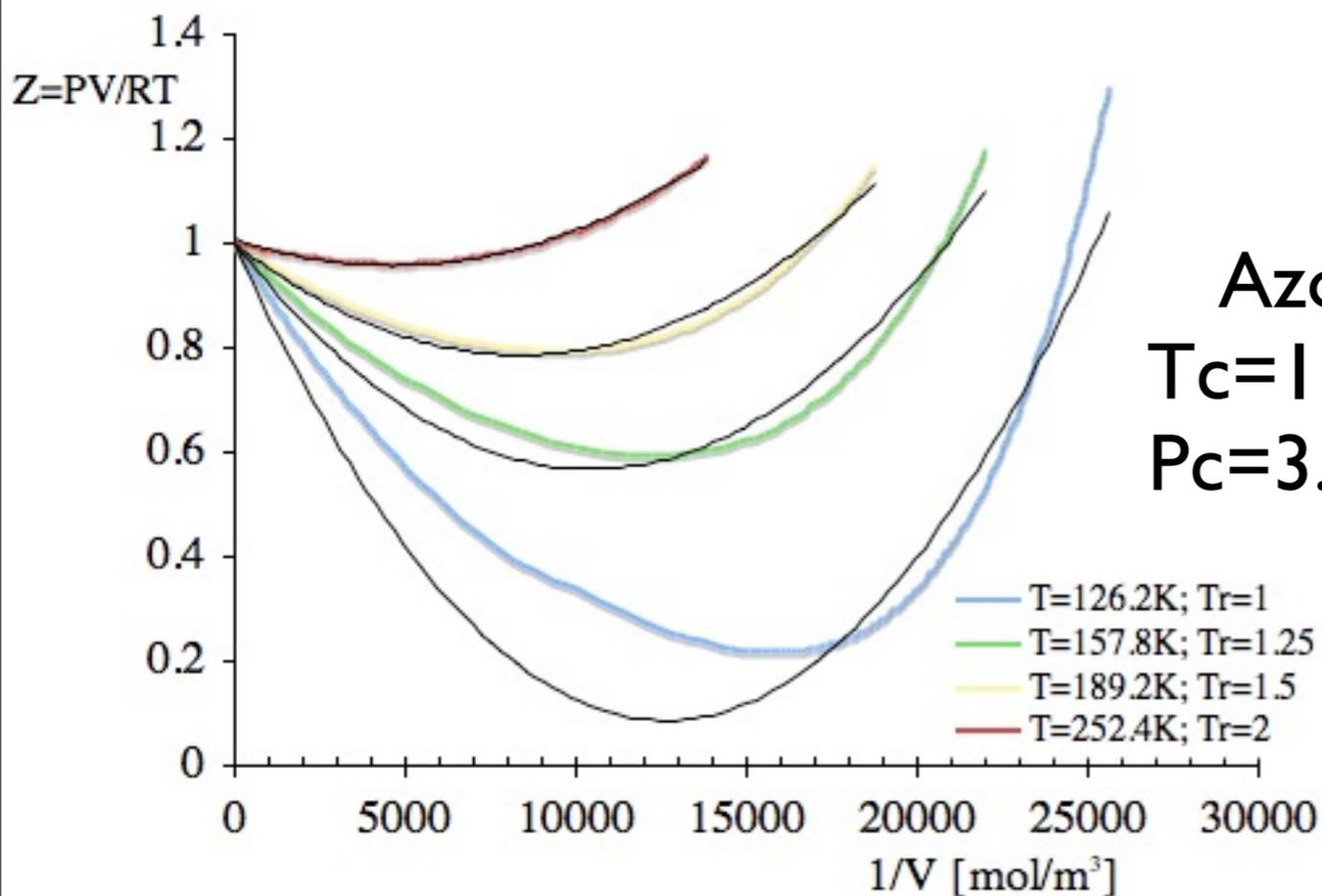


# Equazioni di stato per i fluidi

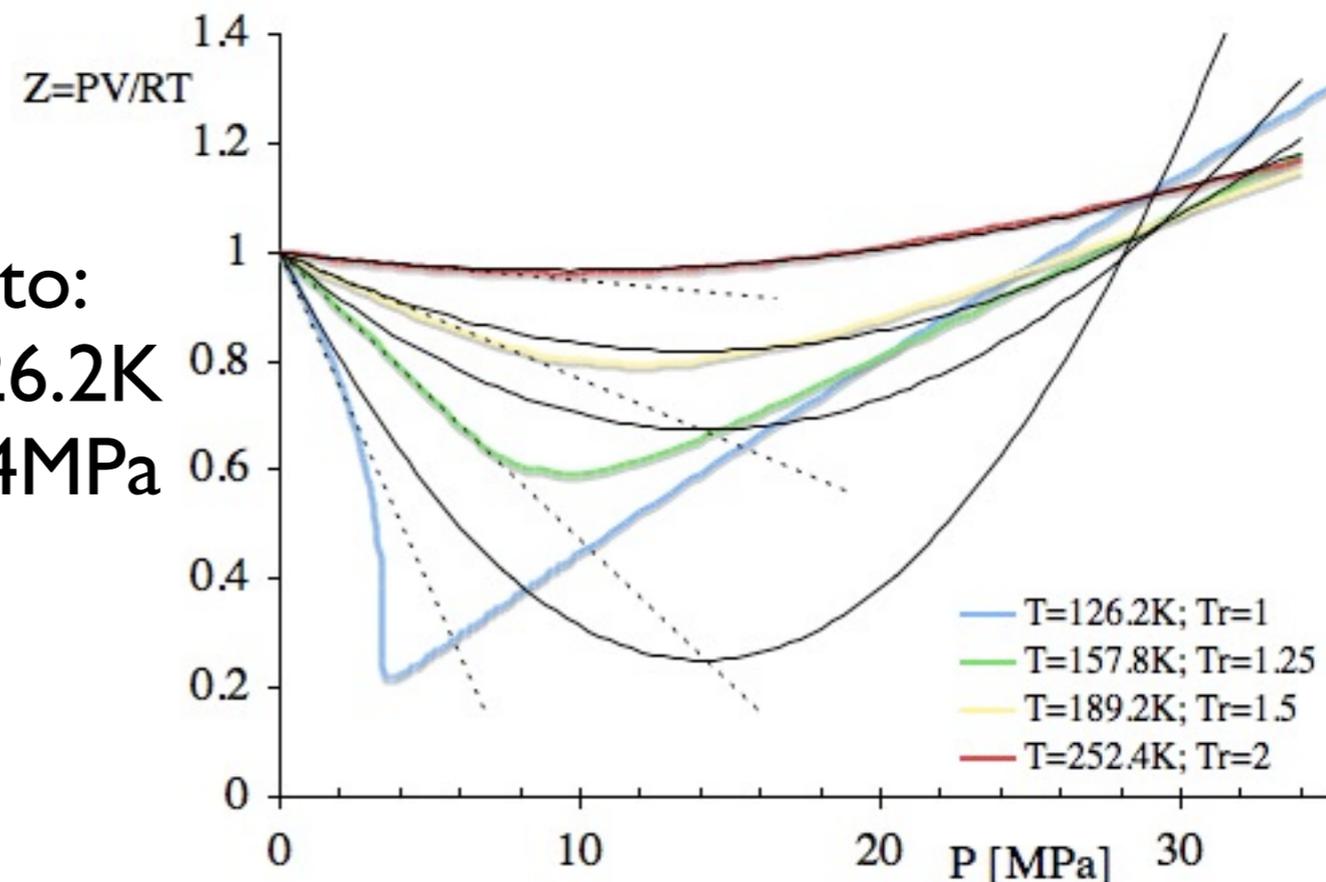
## Equazioni di stato viriali (o del viriale)

Per pressioni maggiori, l'espansione in serie di volumi ha un'accuratezza maggiore rispetto all'espansione in serie di pressioni

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{A_1}{V} + \frac{A_2}{V^2} \quad \text{Equazione cubica}$$



**Azoto:**  
 $T_c=126.2\text{K}$   
 $P_c=3.4\text{MPa}$



# Il gas reale

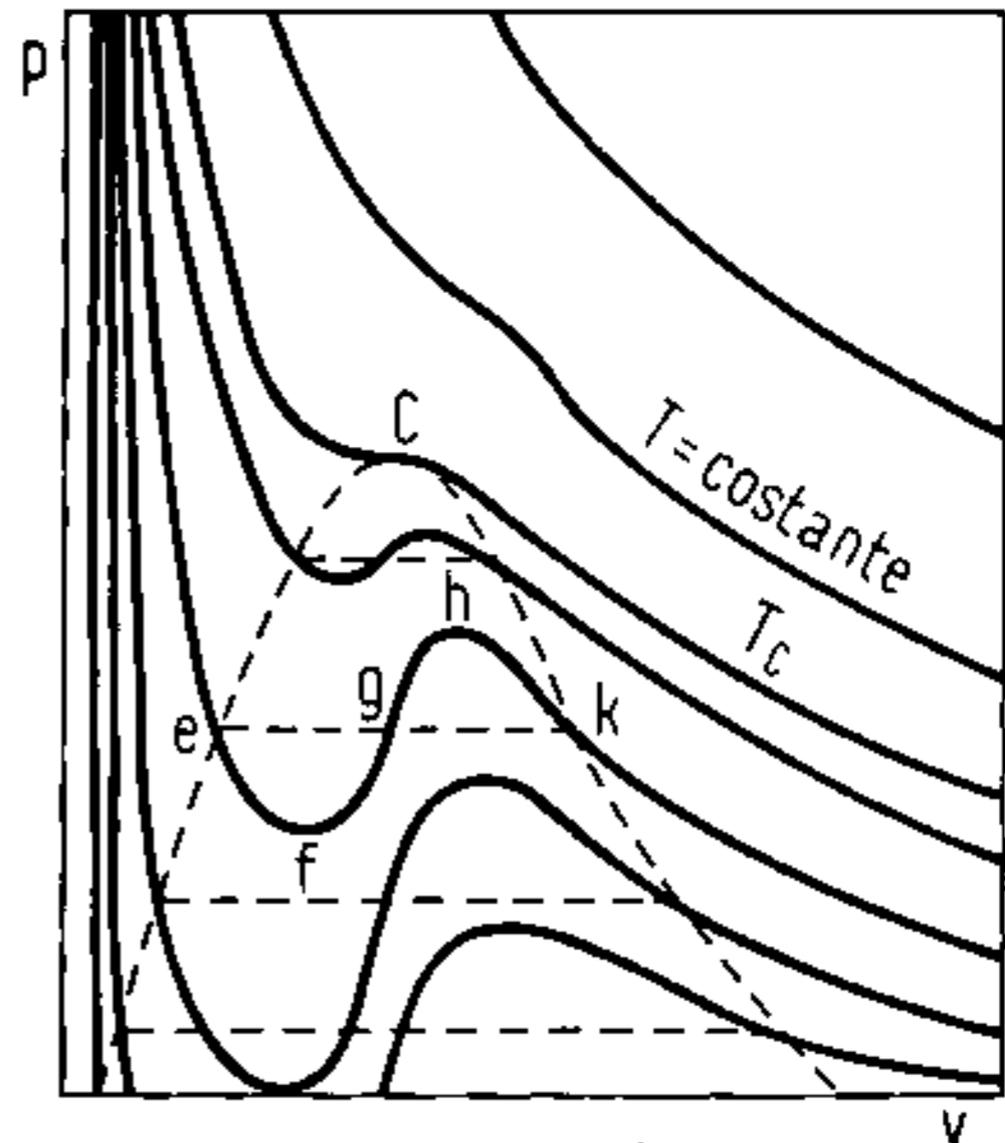
Equazioni di stato cubiche (a due parametri)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Van der Waals (1873): valore storico, validità limitata a condizioni poco lontane dall'idealità (lontane dal punto critico)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^2 V(V+b)}$$

**Redlich/Kwong (1949):**  
è probabilmente la migliore delle equazioni a due parametri



Isoterme di Van der Waals

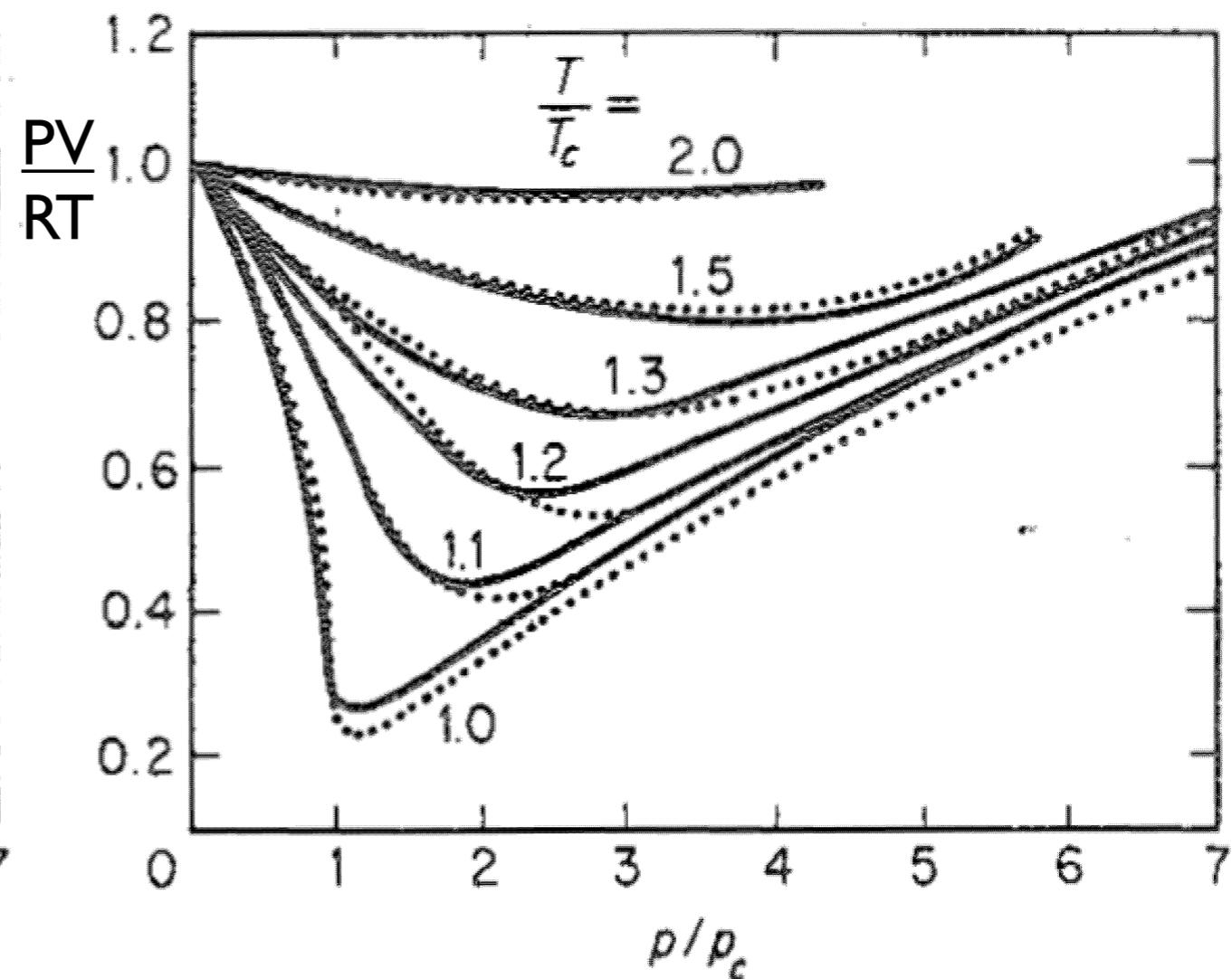
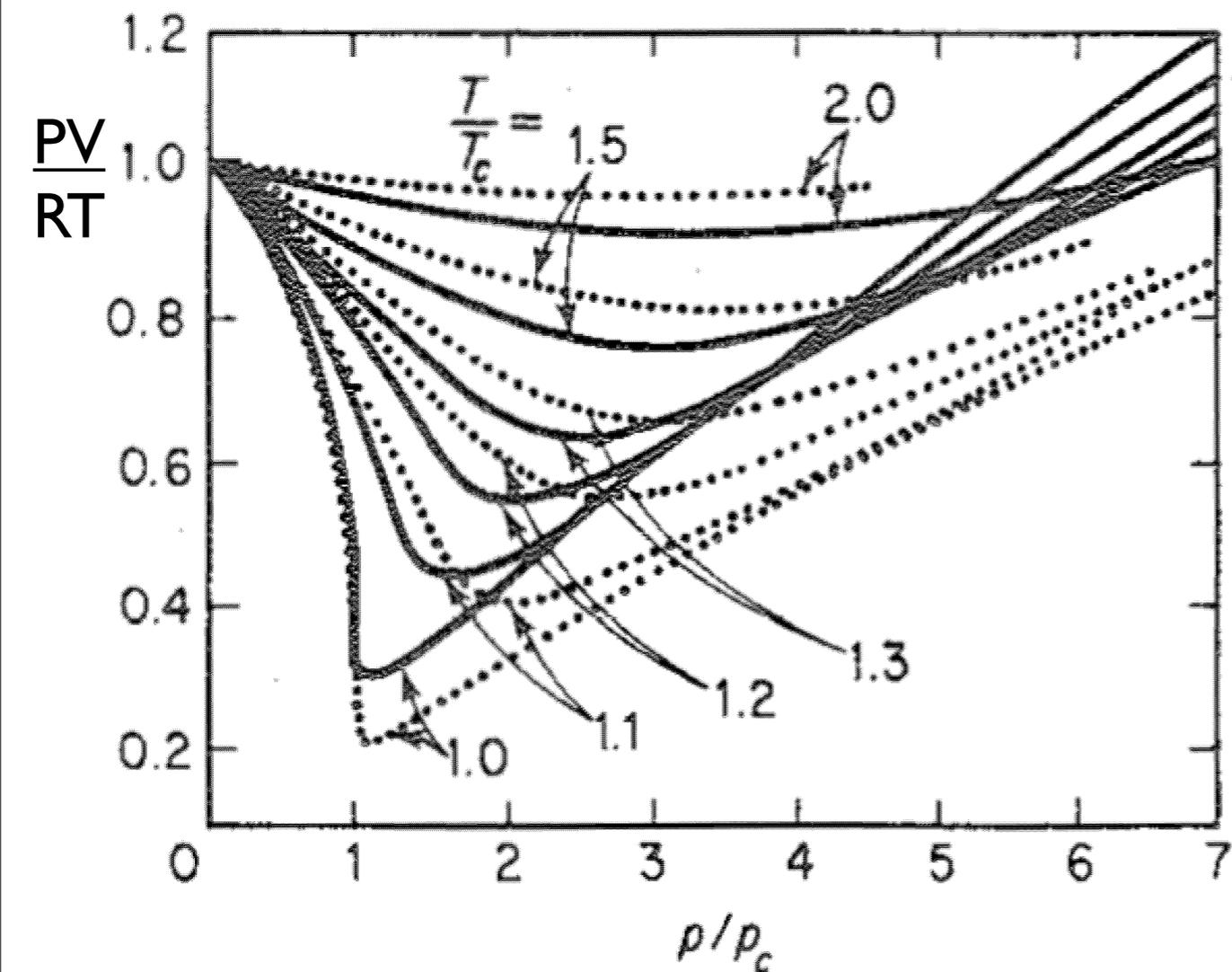
# Il gas reale

Equazioni di stato cubiche (a due parametri)

Confronto fra i valori sperimentali (punti) e le previsioni (linee) per le equazioni volumetriche di stato

Van der Waals

Redlich-Kwong



# Il gas reale

## Equazioni di stato cubiche (a due parametri)

van der Waals and Redlich-Kwong: Constants for pressure in bars, specific volume in m<sup>3</sup>/kmol, and temperature in K

Substance	van der Waals		Redlich-Kwong	
	$a$ bar $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2$	$b$ $\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$	$a$ bar $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^2 \text{K}^{1/2}$	$b$ $\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
Air	1.368	0.0367	15.989	0.02541
Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	13.86	0.1162	289.55	0.08060
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	3.647	0.0428	64.43	0.02963
Carbon monoxide (CO)	1.474	0.0395	17.22	0.02737
Methane (CH <sub>4</sub> )	2.293	0.0428	32.11	0.02965
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	1.366	0.0386	15.53	0.02677
Oxygen (O <sub>2</sub> )	1.369	0.0317	17.22	0.02197
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	9.349	0.0901	182.23	0.06242
Refrigerant 12	10.49	0.0971	208.59	0.06731
Sulfur dioxide (SO <sub>2</sub> )	6.883	0.0569	144.80	0.03945
Water (H <sub>2</sub> O)	5.531	0.0305	142.59	0.02111

Source: Calculated from critical data.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

# Equazioni di stato per i fluidi

## Equazioni cubiche

- Equazione di Van der Waals

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \Rightarrow \quad Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{VRT}$$

Al punto critico

$$P_c = \frac{R T_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 = -\frac{R T_c}{(V_c - b)^2} + 2\frac{a}{V_c^3} \quad \Rightarrow \quad a = \frac{R T_c V_c^3}{2(V_c - b)^2}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 = 2\frac{R T_c}{(V_c - b)^3} - 6\frac{a}{V_c^4}$$

$$a = \frac{R T_c V_c^4}{3(V_c - b)^3} \quad \Rightarrow \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_c = 3b \quad \Rightarrow \quad a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$$

$$T_c = \frac{8a}{27R b} \quad \Rightarrow \quad b = \frac{R T_c}{8P_c}$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

# Il gas reale: il fattore di compressibilità

$$Z = \frac{V}{V_{id}} = \frac{PV}{RT}$$

**Principio degli Stati**

**Corrispondenti:**

Tutte le sostanze hanno  
lo stesso  $Z_c$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

Van der Waals prevede

$$Z_c = 3/8 = 0.375$$

Redlich/Kwong prevede

$$Z_c = 1/3 = 0.33$$

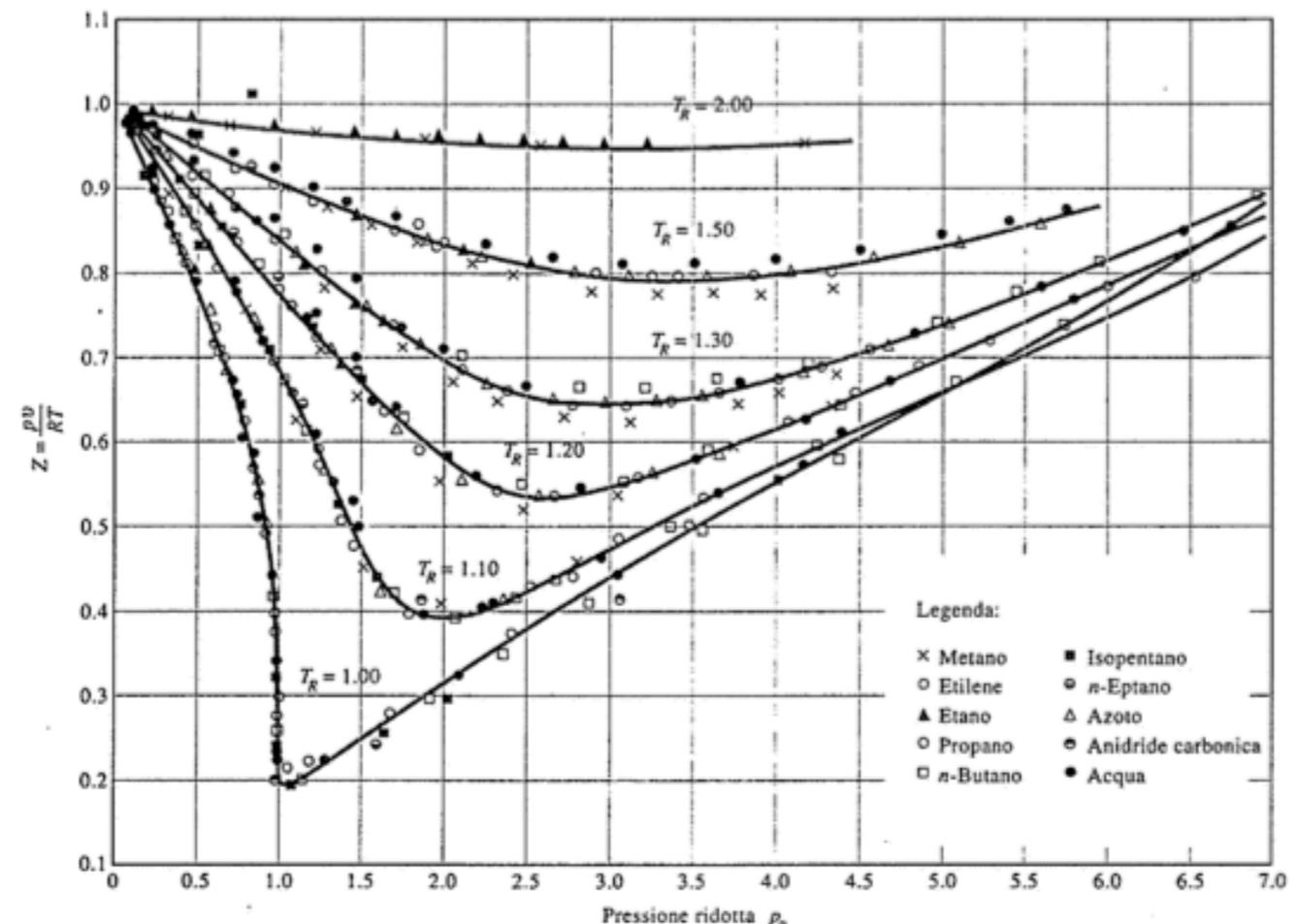
# Il gas reale: il fattore di compressibilità

## Principio degli Stati Corrispondenti:

Tutte le sostanze hanno lo stesso  $Z_c$

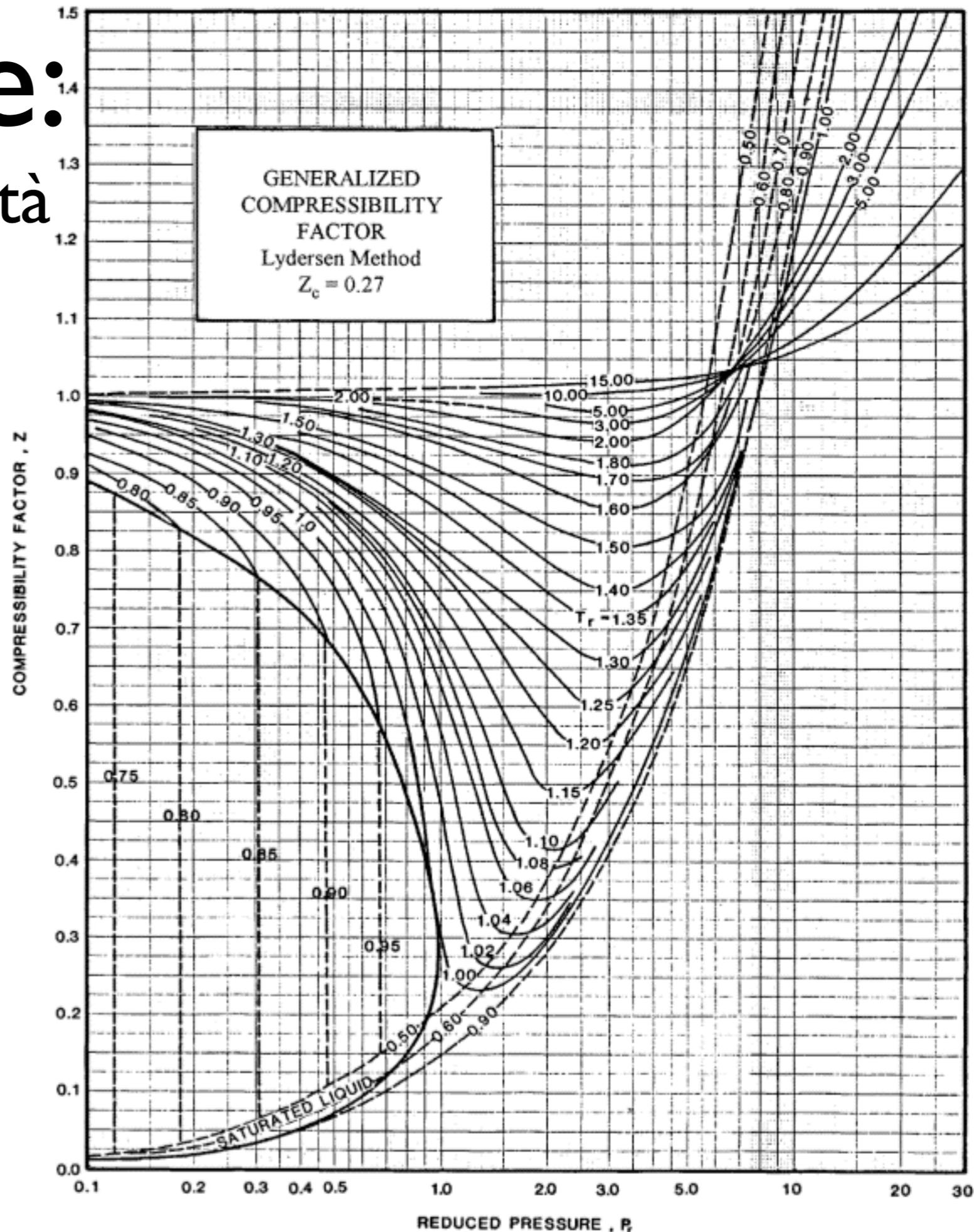
$$Z = \frac{PV}{RT} = Z_c \frac{P_r V_r}{T_r} = f(P_r, T_r)$$

In pratica  
 $0.2 < Z_c < 0.3$   
(per l'acqua  $Z_c=0.232$ )



# Il gas reale: il fattore di compressibilità

Oltre il 60% dei  
composti comuni  
nell'industria chimica  
hanno uno  $Z_c$  di circa  
0.27



# Il gas reale: il fattore di compressibilità

In pratica  $0.2 < Z_c < 0.3$  (per l'acqua  $Z_c=0.235$ )

Composti non polari		Composti polari	
	$Z_c$		$Z_c$
He	0.302	CH <sub>3</sub> Cl	0.269
H <sub>2</sub>	0.306	CH <sub>3</sub> OH	0.224
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.285	NH <sub>3</sub>	0.244
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.264	H <sub>2</sub> O	0.235

$$Z=f(P_r, T_r, \omega)=Z^0(P_r, T_r)+\omega Z^1(P_r, T_r)$$

fattore acentrico  
di Pitzer

$$\omega = -1 - \log\left(P_r^{\text{sat}}\right)_{\text{Tr}=0.7}$$

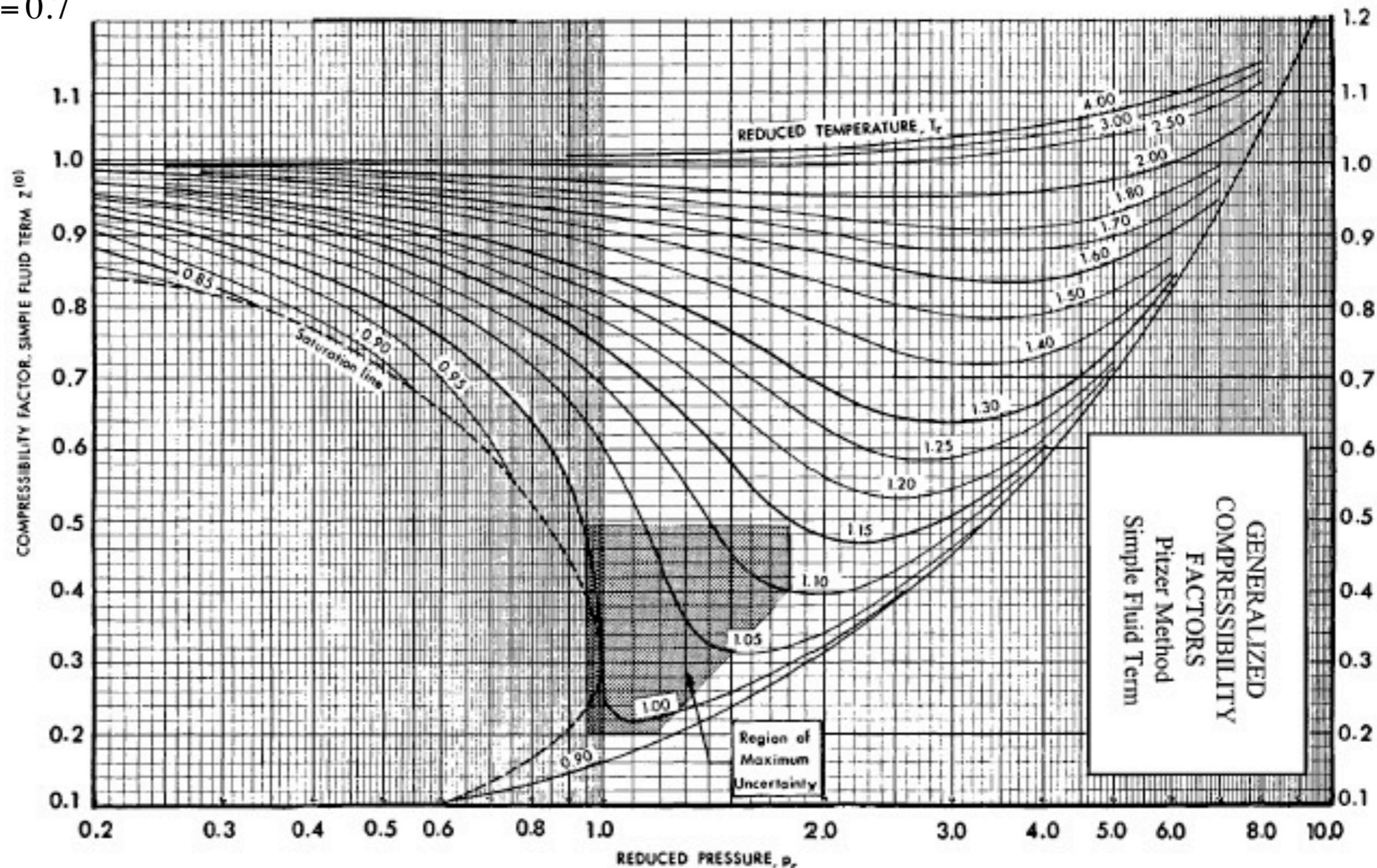
# Equazioni di stato per i fluidi

## Valutazione di Z

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

$$\omega =$$

$$= -1 - \log\left(\text{Pr}^{\text{sat}}\right)_{\text{Tr}=0.7}$$



# Equazioni di stato per i fluidi

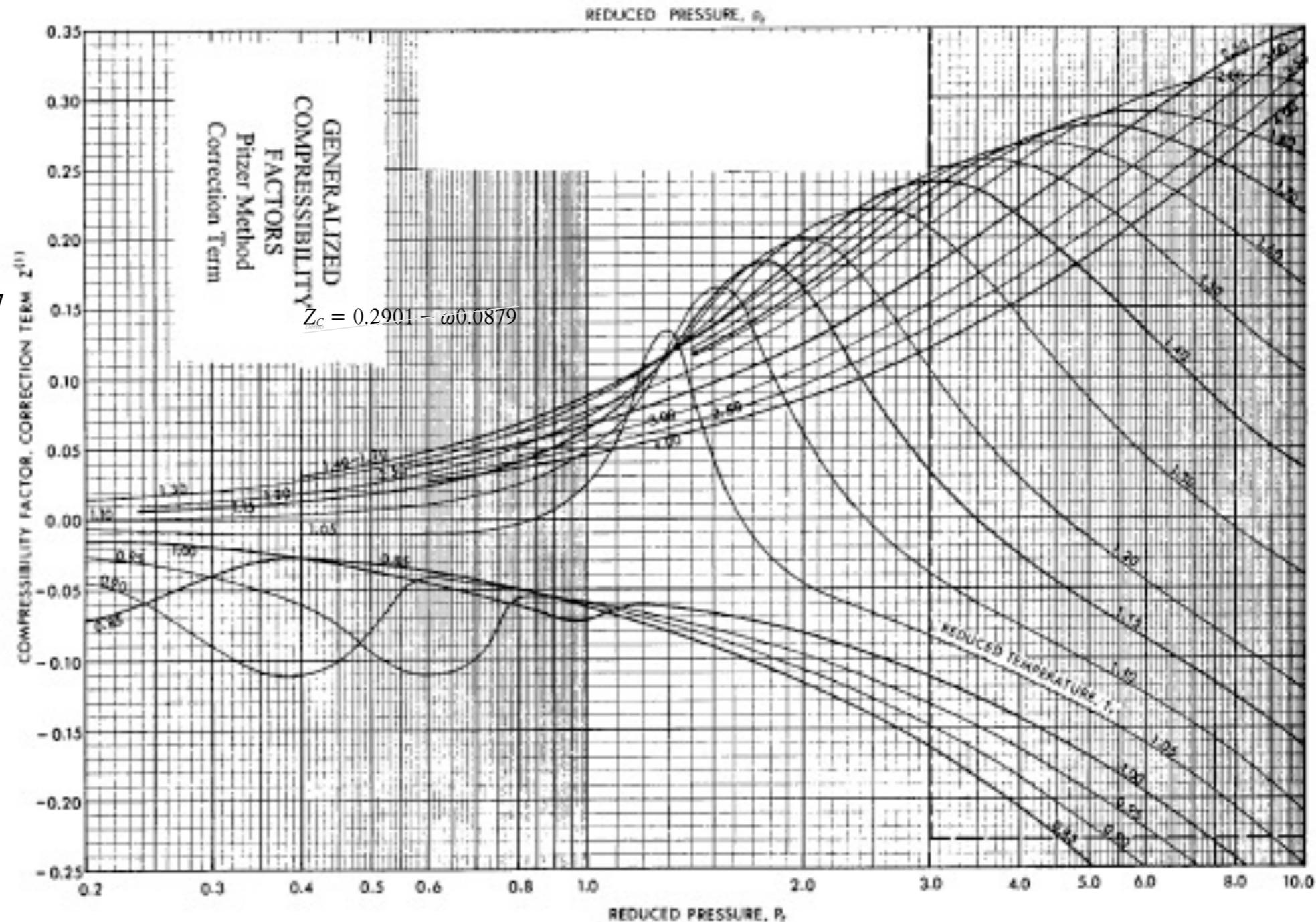
## Valutazione di Z

$$Z_c = 0.2901 - \omega 0.0879$$

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

$$\omega =$$

$$= -1 - \log(\text{Pr}^{\text{sat}})_{\text{Tr}=0.7}$$



# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

## Correlazioni per i liquidi

Il volume molare alla saturazione per i liquidi è ben descritto dalla relazione di Rackett

$$V^{sat} = V_C Z_C^{(1 - T_r)^{0.2857}} \quad Z_C = 0.2901 - \omega 0.0879$$

# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

Correlazioni generalizzate per i liquidi

*FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ:  $Z^0$*

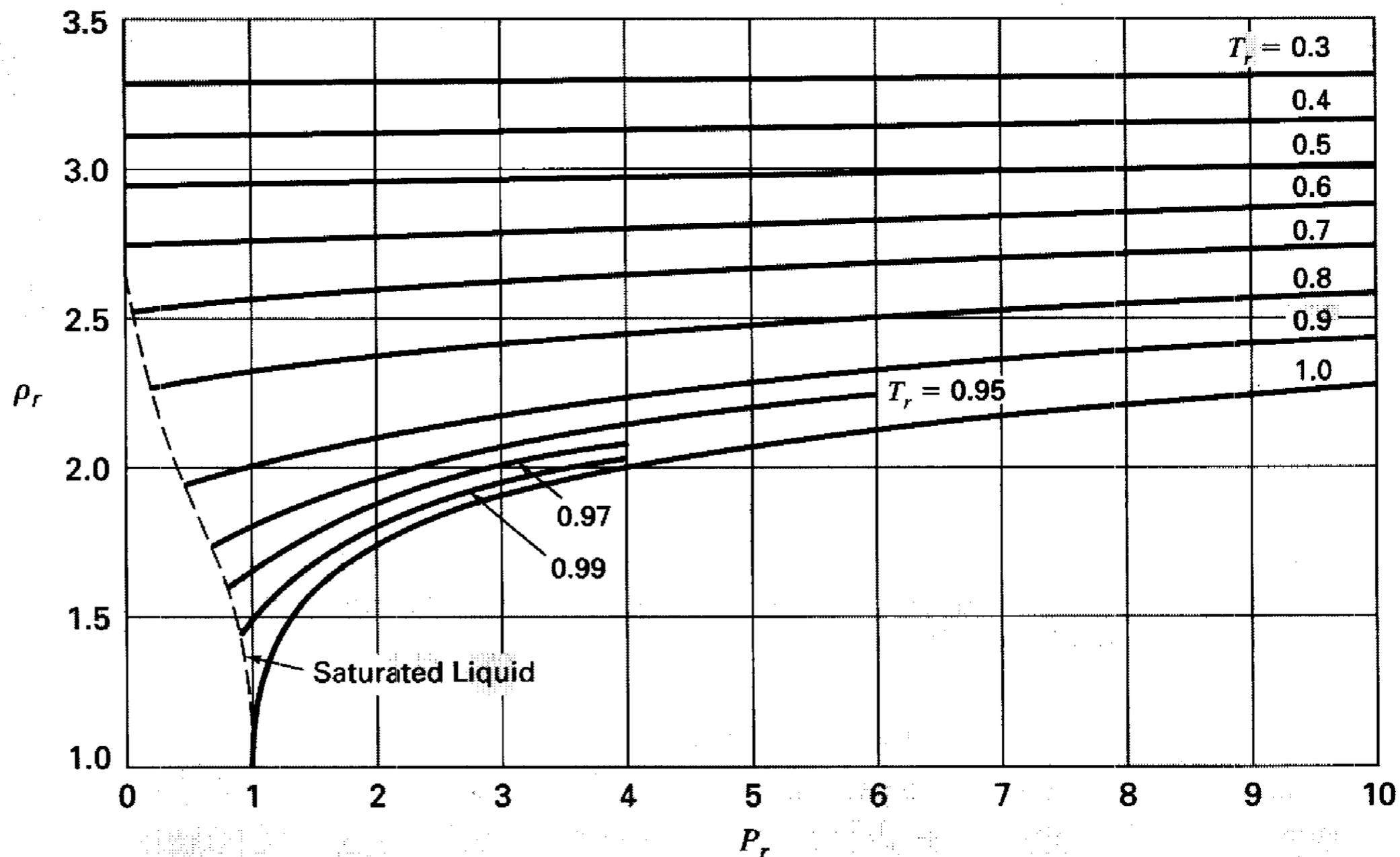
$P_R$	0,0100	0,0500	0,1000	0,2000	0,4000	0,6000	0,8000	1,0000
$T_R$								
0,30	0,0029	0,0145	0,0290	0,0579	0,1158	0,1737	0,2315	0,2892
0,35	0,0026	0,0130	0,0261	0,0522	0,1043	0,1564	0,2084	0,2604
0,40	0,0024	0,0119	0,0239	0,0477	0,0953	0,1429	0,1904	0,2379
0,45	0,0022	0,0110	0,0221	0,0442	0,0882	0,1322	0,1762	0,2200
0,50	0,0021	0,0103	0,0207	0,0413	0,0825	0,1236	0,1647	0,2056
0,55	0,9804	0,0098	0,0195	0,0390	0,0778	0,1166	0,1553	0,1939
0,60	0,9849	0,0093	0,0186	0,0371	0,0741	0,1109	0,1476	0,1842
0,65	0,9881	0,9377	0,0178	0,0356	0,0710	0,1063	0,1415	0,1765
0,70	0,9904	0,9504	0,8958	0,0344	0,0687	0,1027	0,1366	0,1703
0,75	0,9922	0,9598	0,9165	0,0336	0,0670	0,1001	0,1330	0,1656
0,80	0,9935	0,9669	0,9319	0,8539	0,0661	0,0985	0,1307	0,1626
0,85	0,9946	0,9725	0,9436	0,8810	0,0661	0,0983	0,1301	0,1614
0,90	0,9954	0,9768	0,9528	0,9015	0,7800	0,1006	0,1321	0,1630
0,93	0,9959	0,9790	0,9573	0,9115	0,8059	0,6635	0,1359	0,1664
0,95	0,9961	0,9803	0,9600	0,9174	0,8206	0,6967	0,1410	0,1705
0,97	0,9963	0,9815	0,9625	0,9227	0,8338	0,7240	0,5580	0,1779
0,98	0,9965	0,9821	0,9637	0,9253	0,8398	0,7360	0,5887	0,1844
0,99	0,9966	0,9826	0,9648	0,9277	0,8455	0,7471	0,6138	0,1959
1,00	0,9967	0,9832	0,9659	0,9300	0,8509	0,7574	0,6355	0,2901

# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

Correlazioni generalizzate per i liquidi

Per usare al meglio questo diagramma si parte da un valore noto di densità

$$\rho_2 = \rho_{r2} \frac{\rho_1}{\rho_{r1}}$$



# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

Le variazioni di volume si possono scrivere in funzione delle variazioni di  $T$  e  $P$  (differenziale esatto)

$$dV = \left( \frac{\partial}{\partial T} V \right)_P dT + \left( \frac{\partial}{\partial P} V \right)_T dP$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial T} V \right)_P \quad \text{Coeff. di espansione termica volumetrica}$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial P} V \right)_T \quad \text{Coeff. di compressibilità}$$

# Le fasi condensate (solidi e liquidi)

Le variazioni di volume si possono scrivere in funzione delle variazioni di  $T$  e  $P$  (differenziale esatto)

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

Per variazioni di temperatura e pressione non eccessive,  $\beta$  e  $\kappa$  sono praticamente costanti

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)$$

Se poi  $(V_2 - V_1)/V_1$  è dell'ordine di qualche percento

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)$$